

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1000 U.S. PTO
09/928447
08/14/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-273429

出 願 人

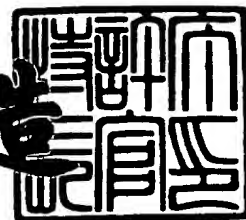
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 7月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3063135

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00415

【提出日】 平成12年 9月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055
G03F 7/029

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中村 一平

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 曾呂利 忠弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ネガ型画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 赤外線吸収剤、(B) オニウム塩構造を有するラジカル発生剤、(C) ラジカル重合性化合物、及び、(D) 還元型添加剤を含み、赤外線の照射により記録可能なヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

【0 0 0 1】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷用版材やカラープルーフ、フォトレジスト及びカラーフィルターとして使用できる画像記録材料に関するものである。特にコンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用原版の記録層として使用可能なネガ型画像記録材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②青色又は緑色を発光するレーザを用い露光する光重合系によるもの、③銀塩を感光性樹脂上に積層したもの、④銀塩拡散転写法によるもの等が提案されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、①の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。また、②の光重合系によるものでは、青色や緑色の光に対して高感度な版材を使用するため、明室での取扱いが難しくなる。③、④の方法では銀塩を使用するため現像等の処理が煩雑になる、処理廃液中に銀が含まれる等の欠点がある。

【0 0 0 4】

一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長 7 6 0 n m から 1 2

0 0 n m の赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザーは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が 7 6 0 n m 以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザーでは画像記録できない。このため、赤外線レーザーで記録可能な材料が望まれている。

【 0 0 0 5 】

このような赤外線レーザーにて記録可能な画像記録材料として、U S 4、7 0 8、9 2 5 号に記載されている、オニウム塩、フェノール樹脂及び分光増感剤より成る記録材料がある。この画像記録材料は、オニウム塩とフェノール樹脂により発現する現像液に対する溶解抑止効果を利用したポジ型の画像記録材料であり、本発明のようなネガ型ではない。一方、ネガ型の画像記録材料としては、赤外線吸収剤、酸発生剤、レゾール樹脂及びノボラック樹脂より成る記録材料が U S 5、3 4 0、6 9 9 号に記載されている。しかしながら、このようなネガ型の画像記録材料は、画像形成のためにはレーザー露光後に加熱処理が必要であり、このため、露光後の加熱処理を必要としないネガ型の画像記録材料が所望されていた。

例えば、特公平 7 - 1 0 3 1 7 1 号には、特定の構造を有するシアニン色素、ヨードニウム塩及びエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物より成る、画像様露光後の加熱処理を必要としない記録材料が記載されているが、この画像記録材料は、形成された画像部の強度が低く、例えば平版印刷版として用いた場合、印刷時に得られる印刷物の枚数が少ないという問題があった。さらに、画像記録層塗布液の保存安定性が充分でなく、記録層塗布液を長期保存した後、平版印刷版材料を作成すると、画像形成後の印刷において非画像部に汚れが発生し、かつ画像部の強度が大きく低下し、印刷枚数がさらに少なくなるという問題があった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接記録可能

であり、平版印刷版として用いた場合、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れたネガ型画像記録材料を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、ネガ型画像記録材料の構成成分に着目し、鋭意検討の結果、特定の部分構造を有するシアニン色素を赤外線吸収剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明のヒートモード対応ネガ型画像記録材料は、赤外線の照射により記録可能であり、(A) 赤外線吸収剤、(B) オニウム塩構造を有するラジカル発生剤、(C) ラジカル重合性化合物、及び、(D) 還元型添加剤を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

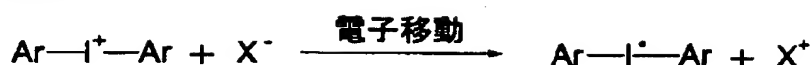
本発明の作用は明確ではないが、(A) 赤外線吸収剤と、(B) オニウム塩構造を有するラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物を含む感光層を設けたネガ型画像記録材料に(D) 還元型添加剤を添加することにより、赤外線による露光時のラジカル発生剤としてのオニウム塩化合物の分解率が向上するために、ラジカル重合性化合物の重合が促進され、感度が向上するとともに、画像部の膜強度が向上し、印刷時の耐刷性が向上すると考えられる。

還元型添加剤によるオニウム塩タイプのラジカル開始剤の分解率向上の機構は明確ではないが、Eur. Polym. J. 23巻、737頁(1987年)、J. Heterocycl. Chem. 27巻、1903頁(1990年)、Polymer 32巻、2289頁(1991年)、Thermchim. Acta. 197巻、285頁(1992年)、J. Org. Chem. 59巻、1381頁(1994年)、Macromol. Chem. Phys. 198巻、19頁(1997年)、Macromol. Symp. 134巻、177頁(1998年)等の文献に記載されているような、いわゆるredox-chain的なオニウム塩の分解反応が推定機構として挙げられる。オニウム塩型ラジカル開始剤の例をヨードニウム塩に、還元型添加剤の例を環状エーテル化合物とした場合の推定分解機構を以下に示す。

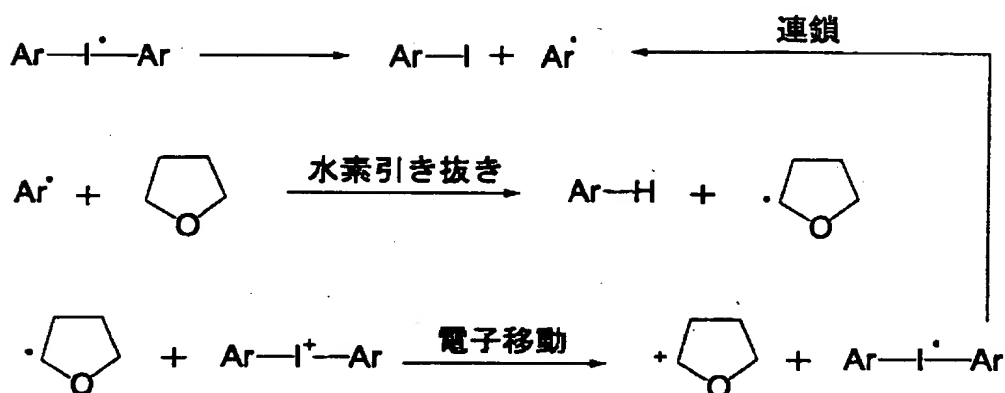
【 0 0 0 9 】

【化 1】

(開始反応)



(連鎖反応)



【0010】

上記推定機構に示されるように、ラジカル開始剤としての機能を有するオニウム塩化合物の分解に伴い、還元型添加剤に由来するカチオン性化合物も生じるので、生成したカチオンに起因する何らかの硬化反応が感光層内で起こることも考えられ、その場合も画像部の膜強度、すなわち耐刷性の向上に効果があるものと考えられる。

【0011】

なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies. P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反

応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0012】

上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えば n 個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「 n 個の光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係があれば十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起-失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0013】

無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こ

る場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。

即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度 (w/cm^2) (=単位時間当たりのエネルギー密度) に対し感光材料の固有感度 (画像形成に必要な反応のためのエネルギー量) は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1 mJ/cm^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50 mJ/cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。

そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000 w/cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000 w/cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5 / cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

〔(A) 赤外線吸収剤〕

本発明に用いる赤外線吸収剤は、所定の光の波長を吸収し、熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、即ち、この (A) 赤外線吸収剤光熱変換剤が吸収し得る波長のヒートモード露光により、以下に説明する (B) 成分であるラジカルを発生するオニウム塩化合物が分解してラジカルを発生する。

本発明において使用される赤外線吸収剤は、吸収した光を熱に変換する機能を有するものであれば特に制限はないが、一般的には、書き込みに使用される赤外線レーザの波長、即ち、波長 $760 nm$ から $1200 nm$ に吸収極大を有する、所謂、赤外線吸収性の染料又は顔料が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和 4 5 年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラソロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

好ましい染料としては、例えば、特開昭 5 8 - 1 2 5 2 4 6 号、特開昭 5 9 - 8 4 3 5 6 号、特開昭 5 9 - 2 0 2 8 2 9 号、特開昭 6 0 - 7 8 7 8 7 号等に記載されているシアニン染料、特開昭 5 8 - 1 7 3 6 9 6 号、特開昭 5 8 - 1 8 1 6 9 0 号、特開昭 5 8 - 1 9 4 5 9 5 号等に記載されているメチン染料、特開昭 5 8 - 1 1 2 7 9 3 号、特開昭 5 8 - 2 2 4 7 9 3 号、特開昭 5 9 - 4 8 1 8 7 号、特開昭 5 9 - 7 3 9 9 6 号、特開昭 6 0 - 5 2 9 4 0 号、特開昭 6 0 - 6 3 7 4 4 号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭 5 8 - 1 1 2 7 9 2 号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許 4 3 4, 8 7 5 号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

また、米国特許第 5, 1 5 6, 9 3 8 号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3, 8 8 1, 9 2 4 号記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 5 7 - 1 4 2 6 4 5 号（米国特許第 4, 3 2 7, 1 6 9 号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 5 8 - 1 8 1 0 5 1 号、同 5 8 - 2 2 0 1 4 3 号、同 5 9 - 4 1 3 6 3 号、同 5 9 - 8 4 2 4 8 号、同 5 9 - 8 4 2 4 9 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 3 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 1 号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 5 9 - 2 1 6 1 4 6 号記載のシアニン色素、米国特許第 4, 2 8 3, 4 7 5 号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5 - 1 3 5 1 4 号、同 5 - 1 9 7 0 2 号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【 0 0 1 8 】

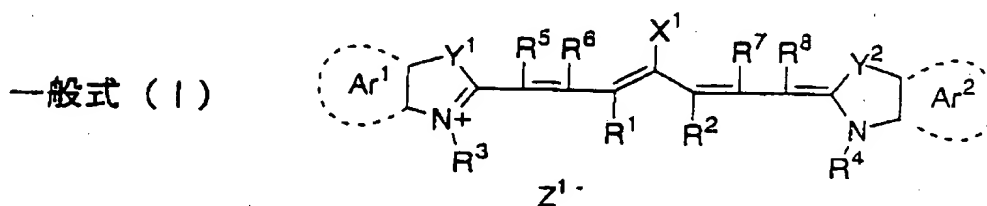
また、染料として好ましい別の例として米国特許第 4, 7 5 6, 9 9 3 号明細書中に式 (I)、(II) として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0019】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、(チオ)ピリリウム色素が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式 (I) で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0020】

【化 2】



【0021】

一般式 (I) 中、 X^1 は、ハロゲン原子、 X^2-L^1 、または $X^2-(L^1)_2$ を示す。ここで、 X^2 は酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を示し、 L^1 は、炭素原子数 1~12 の炭化水素基又は複素環基を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1~12 の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5 員環または 6 員環を形成していることが特に好ましい。

【0022】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それ

それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、電荷の中和に必要な対イオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0023】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (I) で示されるシアニン色素の具体例としては、特願平 11-310623 号明細書の段落番号 [0017] ~ [0019] や特願 2000-224031 号明細書の段落番号 [0032] ~ [0035] に記載されたものを挙げることができる。

【0024】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977 年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC 出版、1986 年刊)、「印刷インキ技術」CMC 出版、1984 年刊) に記載されている顔料が利用できる。

【0025】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料

、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【 0 0 2 6 】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【 0 0 2 7 】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【 0 0 2 8 】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロノ、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【 0 0 2 9 】

これらの赤外線吸収剤は、画像記録材料中に、全固形分の $0.1\sim 20$ 重量%添加されることが好ましく、さらに、 $1\sim 15$ 重量%であることが好ましい。この範囲より少なすぎる場合には露光による特性変化の感度が低くなり、感光性が充分に得られない傾向があり、多すぎる場合には膜の均一性や強度が低下する傾向にあるため、いずれも好ましくない。

また、これらのシアニン色素を用いて記録材料を作成した際、赤外線領域における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

これらの赤外線吸収剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらの赤外線吸収剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよい。

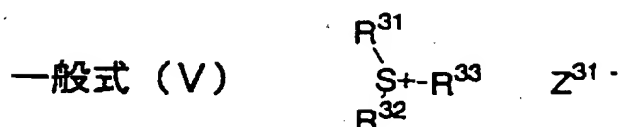
【0030】

[(B) オニウム塩構造を有するラジカル発生剤]

本発明において用いられる(A)赤外線吸収剤が吸収することできる波長の光の露光によりラジカルを生成する、オニウム塩構造を有するラジカル発生剤(以下、適宜、オニウム塩と称する)は、画像記録材料において併用される(A)成分である赤外線吸収剤が吸収する波長の光の露光においてラジカルを発生しうるものであれば特に制限はないが、好適に用いられるオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアソニウム塩、スルホニウム塩が挙げられ、発生するラジカルと還元型添加剤との反応性及び記録材料の安定性の観点からヨードニウム塩が特に好ましい。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(III)～(V)で表されるオニウム塩である。

【0031】

【化 3】



【0032】

式 (III) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

式 (IV) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

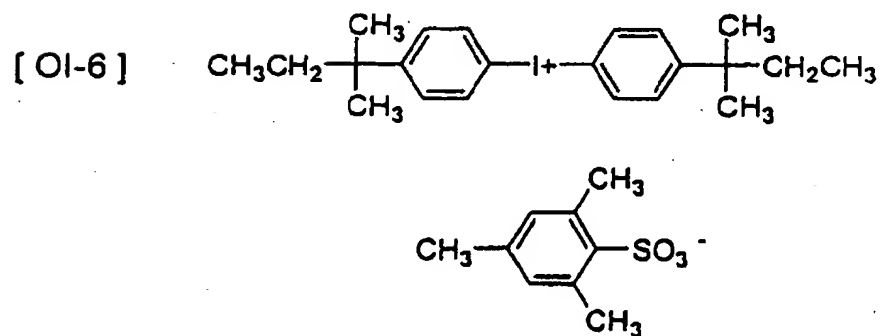
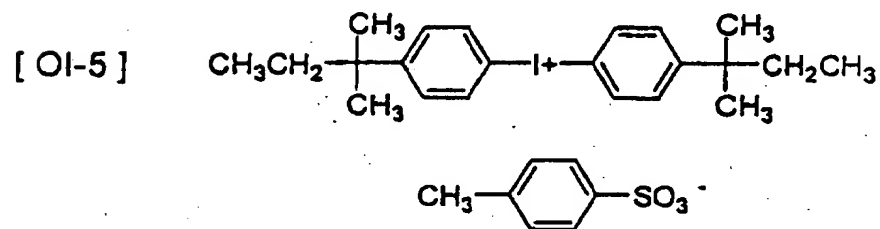
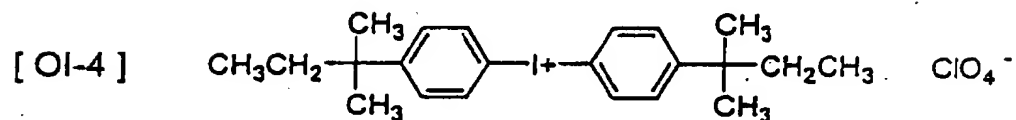
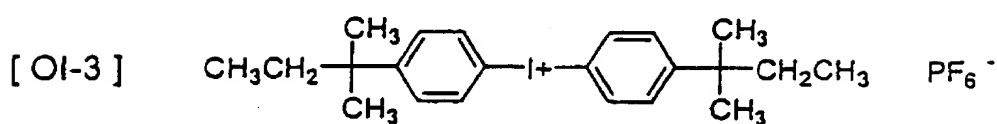
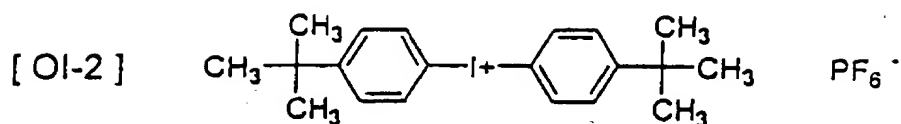
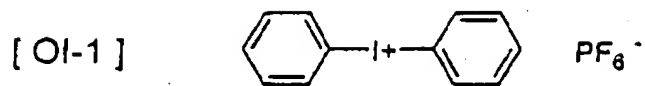
式 (V) 中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアールオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0033】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (III) で示されるオニウム塩 ($[OI-1] \sim [OI-10]$)、一般式 (IV) で示されるオニウム塩 ($[ON-1] \sim [ON-5]$)、及び一般式 (V) で示されるオニウム塩 ($[OS-1] \sim [OS-6]$) の具体例を以下に挙げる。

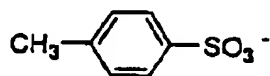
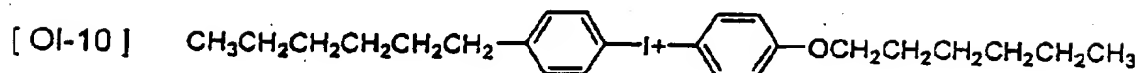
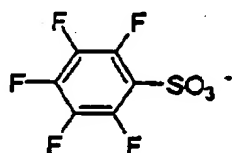
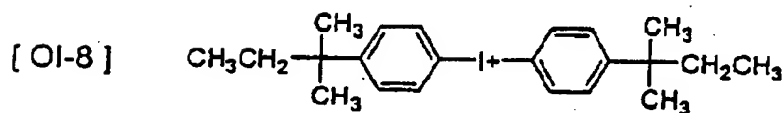
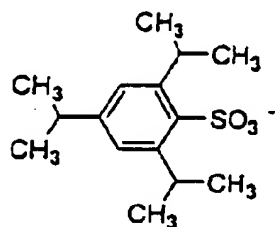
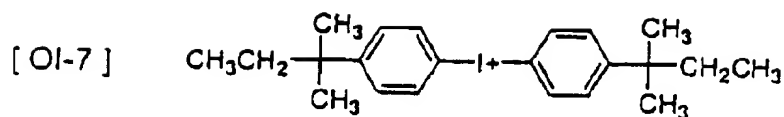
【0034】

【化 4】



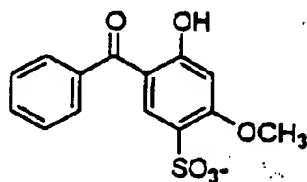
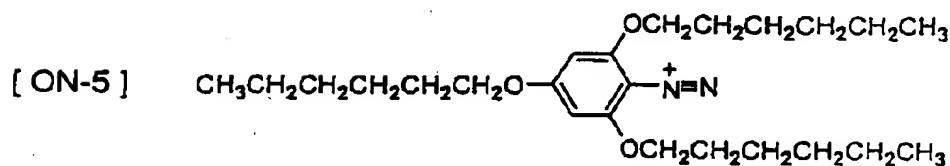
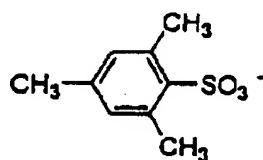
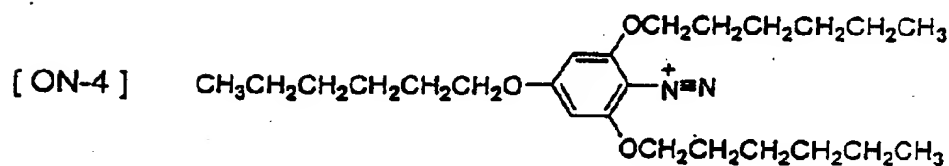
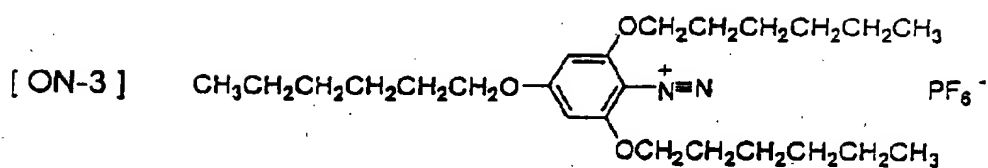
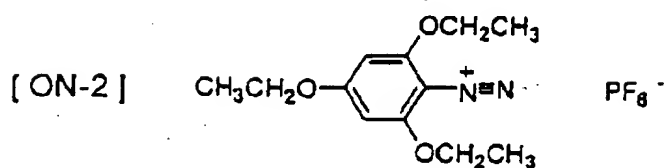
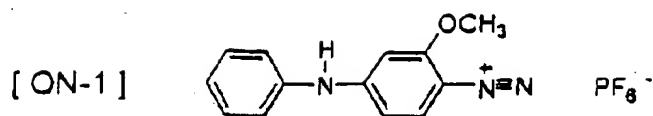
【0035】

【化 5】



【0036】

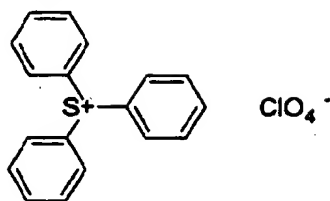
【化 6】



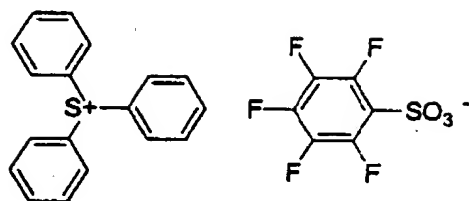
【 0 0 3 7 】

【化 7】

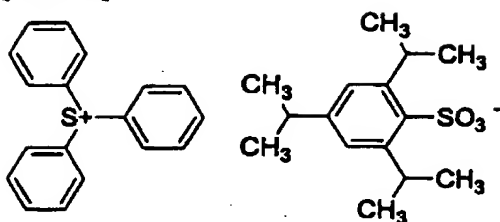
【OS-1】



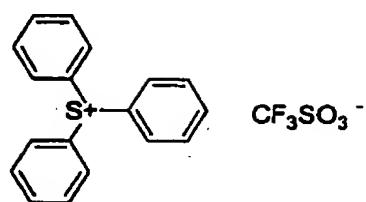
【OS-2】



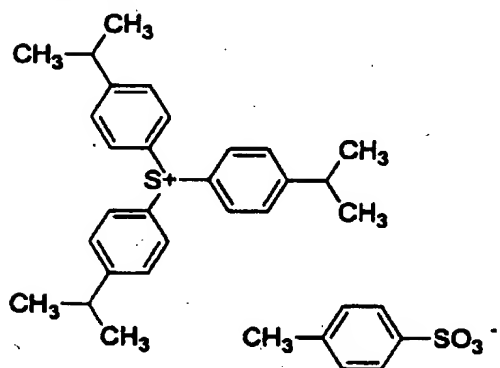
【OS-3】



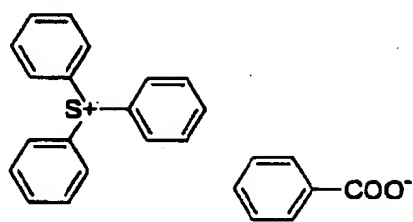
【OS-4】



【OS-5】



【OS-6】



【0 0 3 8】

さらに、特願2000-184603号明細書の段落番号【0030】～【0037】に記載されたオニウム塩も本発明において好適に用いることができる。

本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施

することができる。

【0039】

これらのオニウム塩は、画像記録材料全固形分に対し0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらのオニウム塩は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0040】

〔(C) ラジカル重合性化合物〕

本発明に使用されるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エス

テルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0041】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0042】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレ

ート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0043】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0044】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0045】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0046】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0047】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0048】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具

体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0049】

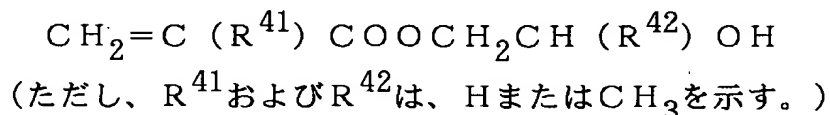
その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有すものをあげる事ができる。

【0050】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(VI)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0051】

一般式 (VI)



【0052】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0053】

さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0054】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0055】

これらのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物（例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等）を組み合わせることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、ラジカル重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させることがある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。画像記録層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、画像

記録層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5～80重量%、好ましくは20～75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0056】

〔（D）還元型添加剤〕

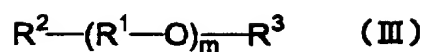
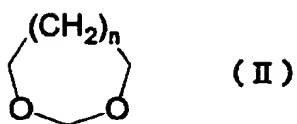
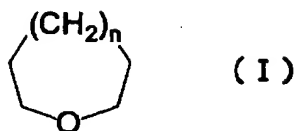
本発明で用いられる還元型添加剤は、（C）ラジカル開始剤として機能するオニウム塩化合物から生成したラジカルと反応して強い電子供与体を形成する化合物であれば特に限定されることはない。つまり、ラジカルとの高い反応性を有し、その反応による生成物の還元力が高いことが好ましく、ラジカルとの反応速度定数が $1 \times 10^5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上であることがより好ましい。また、ラジカルとの反応の結果として生じる電位供与体とオニウム塩化合物との反応速度定数は $1 \times 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、該電子供与体の酸化電位は -0.3V （vs. SCE）以下であることが好ましく、 -0.5V （vs. SCE）以下であることが特に好ましい。

そのような観点から、本発明の還元型添加剤として、エーテル系水素供与体、アルコール系水素供与体、ビニルエーテル類、ホスフィン系化合物などが好ましい化合物群として挙げられる。また、ヒートモード露光により画像を形成する本発明の感材においては、露光時に光熱変換剤により高熱が発生するので、熱分解により結果的に還元型添加剤の機能を有するようになる化合物も用いることができる。

エーテル系水素供与体としては下記一般式（I）または（II）で示されるような環状エーテル構造を有する化合物や下記一般式（III）で示されるようなポリエーテル構造を有する化合物が好ましい。

【0057】

【化8】



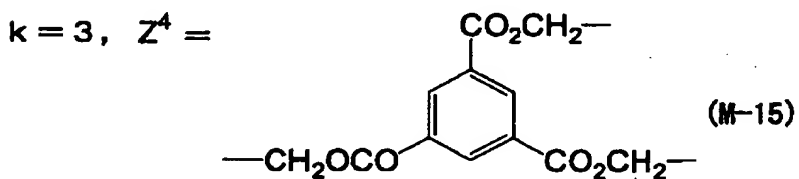
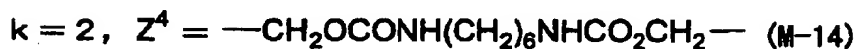
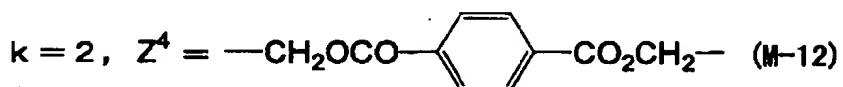
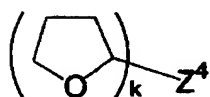
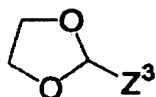
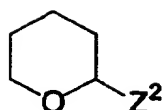
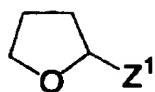
【0058】

式中、 n は0、1または2を表し、 m は2以上の整数を表す。 R^1 は2価のアルキレン基を表し、 R^2 、 R^3 は1価の有機基を表す。

本発明で好適に用いられるエーテル系水素供与体の例としては以下に示す例示化合物(M-1)～(M-22)のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

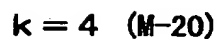
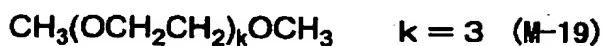
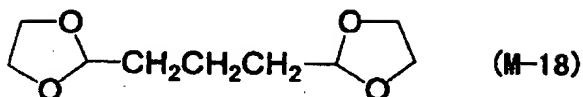
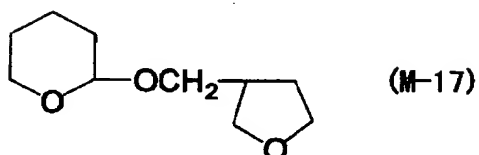
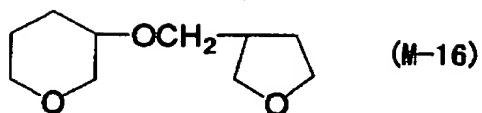
【0059】

【化 9】



【 0 0 6 0 】

【化 10】

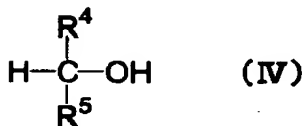


【0061】

アルコール系水素供与体としては下記一般式 (IV) で示されるような2級アルコール構造を有する化合物が好ましい。

【0062】

【化 11】



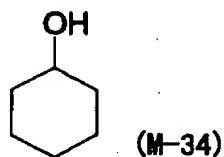
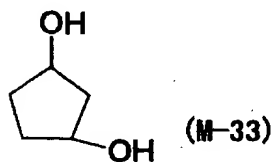
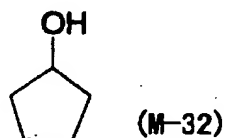
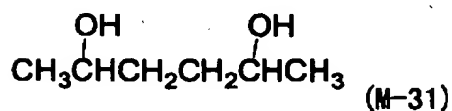
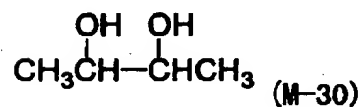
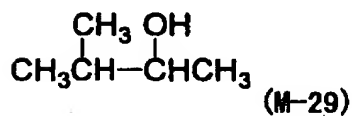
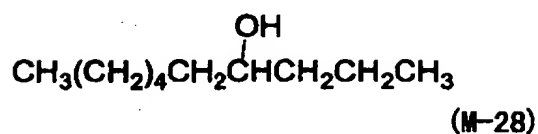
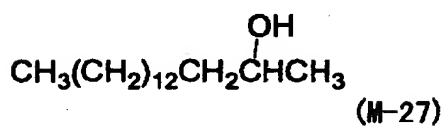
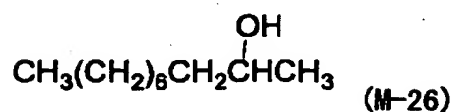
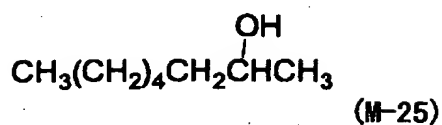
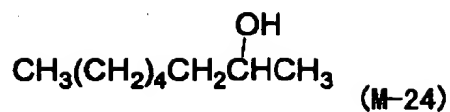
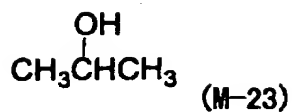
【0063】

式中 R^4 、 R^5 は1価または2価の有機基を表す。

本発明で好適に用いられるアルコール系水素供与体の例としては以下に示す例示化合物 (M-23) ~ (M-34) のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 2 】

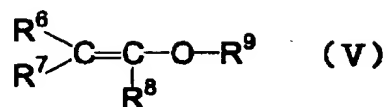


【 0 0 6 5 】

ビニルエーテル類としては下記一般式 (V) で示されるようなビニルエーテル構造を有する化合物が好ましい。

【 0 0 6 6 】

【化 1 3】



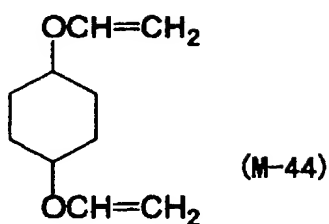
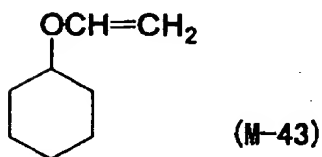
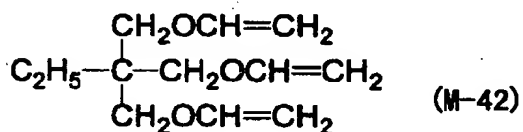
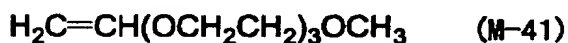
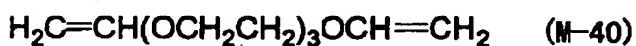
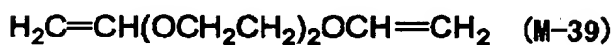
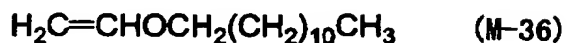
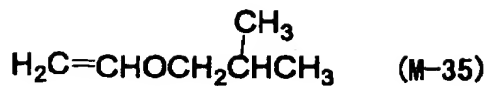
【0 0 6 7】

式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は各々独立に1価または2価の有機基を表す。

本発明で好適に用いられるビニルエーテル類の例としては以下に示す例示化合物(M-35)～(M-44)のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0 0 6 8】

【化 1 4】

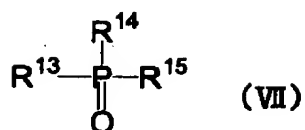
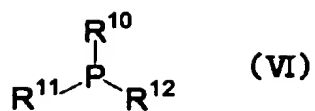


【 0 0 6 9】

ホスフィン系化合物としては下記一般式 (VI) または (VII) で示される構造を有するホスフィン系化合物が好ましい。

【 0 0 7 0】

【化 1 5】



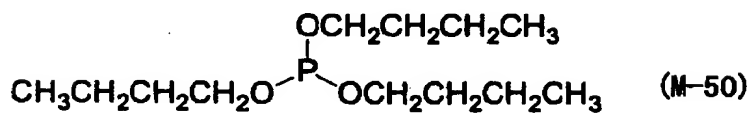
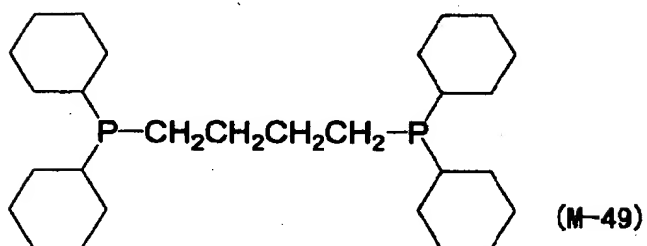
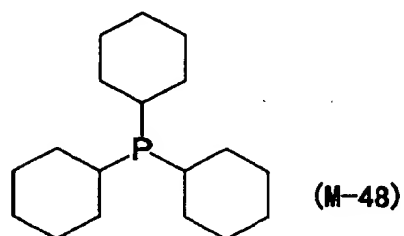
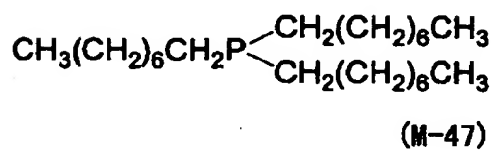
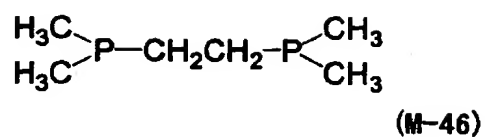
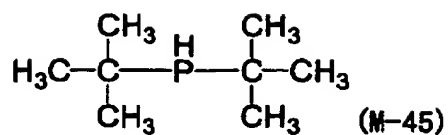
【 0 0 7 1】

式中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{15}$ は各々独立に 1 価または 2 価の有機基を表す。

本発明で好適に用いられるホスフィン系化合物の例としては以下に示す例示化合物 (M-45) ~ (M-55) のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

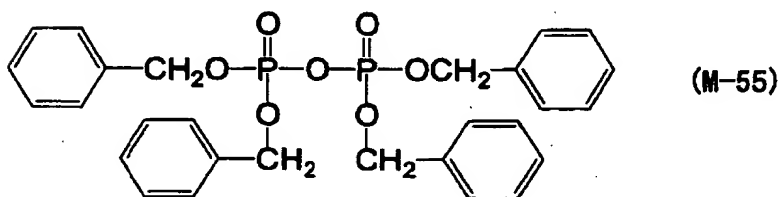
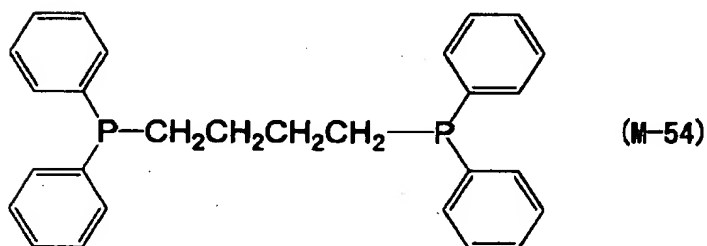
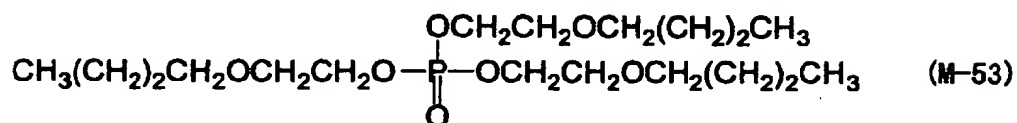
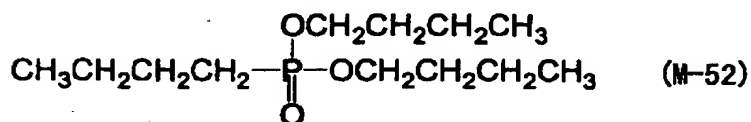
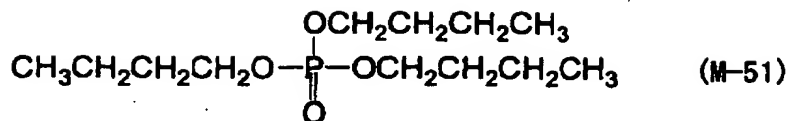
【 0 0 7 2】

【化 16】



【0073】

【化 17】

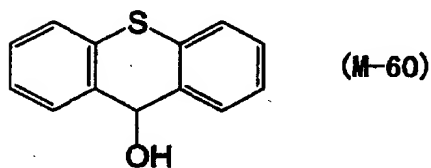
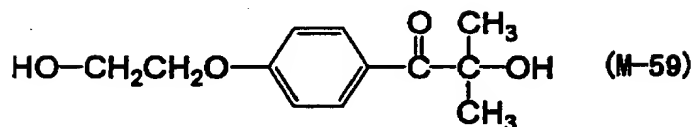
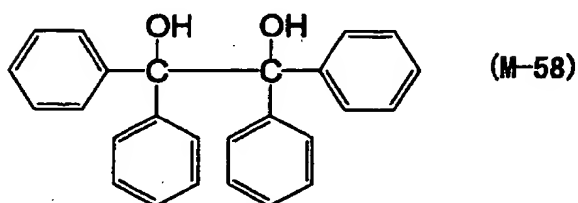
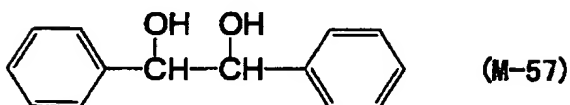
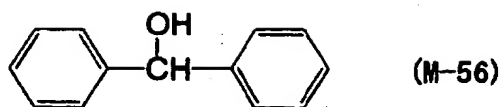


【0074】

その他、熱分解により結果的に還元型添加剤の機能を有するようになる化合物も本発明の（D）還元型添加剤として使用可能であるが、そのような化合物の例を（M-56）～（M-60）として以下に示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0075】

【化 1 8】



【0 0 7 6】

上記の (D) 還元型添加剤は 1 種のみを用いても良く、2 種以上を併用しても良い。

これらの還元型添加剤は、画像記録材料全固形分に対し 0.1～70 重量%、好ましくは 0.5～50 重量%、特に好ましくは 1～30 重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が 0.1 重量%未満であると添加による耐刷性向上効果が不十分となり、添加の効果が見られない。また、添加量が 70 重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生したり、硬化前または硬化後の記録層の膜物性が損なわれるおそれがある。

【0 0 7 7】

【バインダーポリマー】

本発明の画像記録材料には、記録層の膜特性向上などの目的で、さらにバインダーポリマーを併用することができる。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、画像記録材料の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0078】

特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0079】

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【0080】

さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコ

ール可溶性ナイロンや2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0081】

本発明で使用するポリマーの重量平均分子量については好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万～30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000～25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1～10の範囲である。

これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0082】

本発明で使用するポリマーは従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

また、このようなポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

【0083】

本発明の画像記録材料にバインダーポリマーを添加する場合には、単独で用いても2種以上を適宜混合して用いてもよい。これらポリマーは、画像記録材料全固形分に対し好ましくは20～95重量%、さらに好ましくは30～90重量%の割合で添加される。添加量が20重量%未満の場合は、添加の効果である画像部の強度向上効果が十分に得られない。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。また、本発明の必須成分である(C)ラジカル重合可能な

エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と添加されるバインダーポリマーである線状有機ポリマーは、重量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。

【0084】

[その他の成分]

本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【0085】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別がつきやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0086】

また、本発明においては、画像記録材料の製造中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物

の重量に対して約 0. 0 1 重量%～約 5 重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約 0. 1 重量%～約 1 0 重量%が好ましい。

【 0 0 8 7 】

また、本発明における画像記録材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭 6 2 - 2 5 1 7 4 0 号や特開平 3 - 2 0 8 5 1 4 号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭 5 9 - 1 2 1 0 4 4 号、特開平 4 - 1 3 1 4 9 号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【 0 0 8 8 】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲン K、第一工業（株）製）等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像記録材料中に占める割合は、0. 0 5～1 5 重量%が好ましく、より好ましくは 0. 1～5 重量%である。

【 0 0 9 0 】

さらに、本発明の画像記録材料中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【 0 0 9 1 】

本発明の画像記録材料では、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチルラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

【0092】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷用版材についていえば一般的に $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【0093】

本発明における画像記録材料には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全画像記録材料固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0094】

〔保護層〕

本発明のネガ型画像記録材料を感光層として用いる平版印刷版原版では、感光層の上に、必要に応じて保護層を設ける事ができる。このような平版印刷版原版は、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、感光層中で露光により生じる画像

形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。従って、この様な保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過性が良好で、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。

【0095】

このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られていが、これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。

【0096】

ポリビニルアルコールの具体例としては71~100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

【0097】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用

するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を新油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。

【0098】

これに対し、これら2層間の接着性を改すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292、501号、米国特許第44、563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60重量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用する事ができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0099】

さらに、保護層に他の機能を付与する事もできる。例えば、露光に使う光（例えば、赤外線レーザならば波長760～1200nm）の透過性に優れ、かつ露光に係わらない波長の光を効率良く吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高める事ができる。

【0100】

〔支持体〕

本発明の画像記録材料を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロ

ース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0101】

本発明の画像形成材料に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0102】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交

流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0103】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100 V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0104】

本発明の画像形成材料は、支持体上に本発明の画像形成材料を含む記録層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチル

セルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや β -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0105】

支持体表面に以上のような処理或いは、下塗りなどが施された後、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0106】

平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ である。 $0.10 \mu\text{m}$ より低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。 $1.2 \mu\text{m}$ より大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として $0.15 \sim 0.65$ であり、 0.15 より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、 0.65 より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものとなってしまう。

【0107】

以上のようにして、本発明の画像記録材料を用いた平版印刷版原版を作成する

ことができる。この平版印刷版原版は、赤外線レーザーで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーにより画像露光されることが好ましい。レーザーの出力は 100 mW 以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は 20 μ 秒以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは 10 ~ 300 mJ / cm² であることが好ましい。

【0108】

赤外線レーザーにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

本発明においては、レーザー照射後すぐに現像処理を行っても良いが、レーザー露光工程と現像工程の間に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、80℃ ~ 150℃ の範囲内で 10 秒 ~ 5 分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザー照射時、記録に必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。

【0109】

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機

アルカリ剤も用いられる。

これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

また、特願2000-131837号明細書に記載されている炭酸ナトリウム及びアニオン性界面活性剤を含む水溶液からなる現像液組成物も好適に使用する。

【0110】

さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷用版材を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0111】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

【0112】

さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0113】

このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含む現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-15535

5号に記載されている、水に対する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含む現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0114】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0115】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0116】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0117】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷

版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥重量) が適当である。

【0118】

整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で 1 ～ 20 分の範囲が好ましい。

【0119】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0120】

このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

【0121】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1 ～ 6)

[支持体の作成]

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含む JIS A1050 合金の溶湯を清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去す

るために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化处理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0122】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0123】

次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度 20 A/dm^2 、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量 240 C/dm^2 を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0124】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより 14 A/dm^2 の直流で電解処理を行うことで 2.5 g/m^2 の陽極酸化皮膜を作成した。

【0125】

この後、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行

った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は10mg/m²であった。以上により作成した支持体のRa（中心線表面粗さ）は0.25μmであった。

【0126】

〔下塗り〕

次に、このアルミニウム支持体の下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10mg/m²であった。

【0127】

＜下塗り液＞

- ・エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75：15の共重合体 0.1g
- ・2-アミノエチルホスホン酸 0.1g
- ・メタノール 50g
- ・イオン交換水 50g

【0128】

〔感光層〕

次に、下記溶液〔P〕を調整し、この溶液を調整後ただちに、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥してネガ型平版印刷版原版〔P-1〕～〔P-6〕を得た。乾燥後の被覆量は1.3g/m²であった。この際用いたオニウム塩と還元型添加剤とを表1に示す。なお、これらの平版印刷版原版の感光層の赤外線領域での吸収極大における反射濃度を測定したところ、いずれも0.6～1.2の間にあった。

【0129】

＜感光層塗布液〔P〕＞

- ・赤外線吸収剤（IR-A、下記構造） 0.10g
- ・オニウム塩（表1に記載の化合物） 0.30g

- ・還元型添加剤（表 1 に記載の化合物） 0. 2 0 g
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 1. 0 0 g
- ・アリルメタクリレートとメタクリル酸の
モル比 8 0 : 2 0 の共重合体
（重量平均分子量 1 2 万） 0. 8 0 g
- ・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0. 0 4 g
- ・フッ素系界面活性剤 0. 0 1 g
（メガファック F-176、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・メチルエチルケトン 9. 0 g
- ・メタノール 1 0. 0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8. 0 g

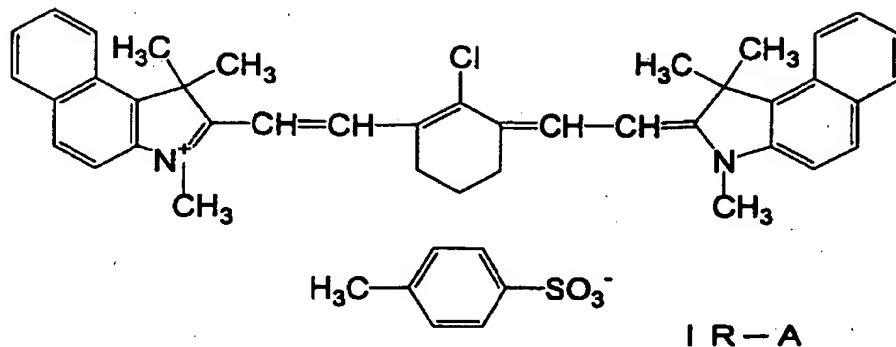
【 0 1 3 0 】

【表 1】

	平版印刷版	還元型添加剤	オニウム塩
実施例1	[P-1]	M-12	OI-5
実施例2	[P-2]	M-18	OI-5
実施例3	[P-3]	M-31	OI-5
実施例4	[P-4]	M-40	OI-5
実施例5	[P-5]	M-47	OS-4
実施例6	[P-6]	M-53	OS-4
比較例1	[Q-1]	—	OI-5
比較例2	[Q-2]	—	OS-4

【 0 1 3 1 】

【化 19】



【0132】

〔露光〕

得られたネガ型平版印刷版原版〔P-1〕～〔P-6〕を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter 3244 VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光した。

【0133】

〔現像処理〕

露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム（株）製DN-3Cの1：1水希釈液を用いた。現像浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム（株）製FN-6の1：1水希釈液（pH=10.8）を用いた。

【0134】

〔印刷時の汚れ評価〕

以上により得られた平版印刷版〔P-1〕～〔P-6〕を、ハイデルベルグ（株）製印刷機ハイデルSOR-Mにて、市販の油性インキを用いて印刷した。この際、非画像部に汚れが発生するかどうかを目視にて評価した。結果を表2に示すが、いずれの平版印刷版も汚れは認められなかった。

【0135】

〔印刷枚数〕

次に、平版印刷版〔P-1〕～〔P-6〕を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて評価した。結果を表2に示す。

【0136】

（比較例1、2）

実施例1、5で用いた感光層塗布液〔P〕において、アリルメタクリレートとメタクリル酸のモル比80：20の共重合体の添加量0.80gを1.00gとし、還元型添加剤を添加しなかった以外は、実施例1、5と同様にして、溶液を調整後、塗布乾燥した平版印刷版原版〔Q-1〕、〔Q-2〕を得た。使用したオニウム塩などの詳細は前記表1に併記した。

【0137】

【表2】

	平版印刷版	非画像部の汚れ	印刷枚数
実施例1	〔P-1〕	発生しない	66,000
実施例2	〔P-2〕	発生しない	60,000
実施例3	〔P-3〕	発生しない	61,000
実施例4	〔P-4〕	発生しない	55,000
実施例5	〔P-5〕	発生しない	65,000
実施例6	〔P-6〕	発生しない	54,000
比較例1	〔Q-1〕	発生しない	44,000
比較例2	〔Q-2〕	発生しない	42,000

【0138】

表2に明らかなように、還元型添加剤を用いた本発明の平版印刷版は、露光による画像形成後に加熱処理を行うことなく、現像、製版したものであるにもかかわらず、非画像部の汚れが発生することなく、また、数多くの枚数の印刷物を得ることが可能であった。一方、還元型添加剤を用いなかった比較例に関しては、非画像部の汚れは認められなかったものの、印刷枚数は実施例のものに比較して少ない傾向が見られた。

【 0 1 3 9 】

(実施例 7 ～ 1 2)

[支持体の作成]

実施例 1 ～ 6 で用いた支持体の作成において、親水性を確保するためのシリケート処理を行わなかった以外は同様にしてアルミニウム支持体を得た。

[下塗り]

次に、このアルミニウム支持体の下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて 9 0 ℃ で 3 0 秒間乾燥した。乾燥後の被服量は 1 0 m g / m²であった。

【 0 1 4 0 】

<下塗り液>

・ β - アラニン	0 . 1 g
・ フェニルホスホン酸	0 . 1 g
・ メタノール	4 0 g
・ 純水	6 0 g

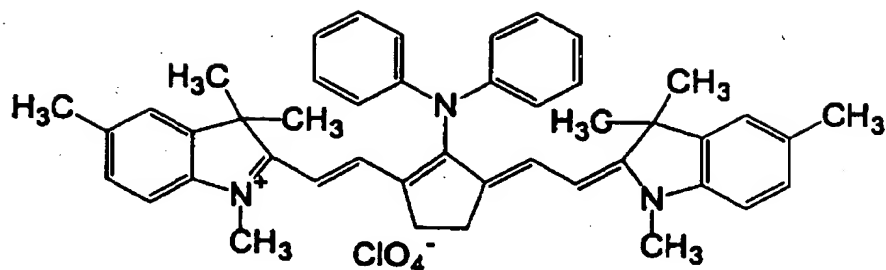
【 0 1 4 1 】

[感光層]

次に、実施例 1 ～ 6 に用いた下記感光層塗布液 [P] において、使用する赤外線吸収剤 (I R - A) を以下に示す赤外線吸収剤 (I R - B) に変え、オニウム塩及び還元型添加剤を下記表 3 に記載のものに変えた他は同様にして感光層塗布液を調整し、実施例 1 ～ 6 と同様にして上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布乾燥してネガ型平版印刷版原版 [P - 7] ～ [P - 1 2] を得た。

【 0 1 4 2 】

【化 2 0】



I R - B

【0 1 4 3】

(比較例 3、4)

実施例 7、11 で用いた感光層塗布液 [P] において、アリルメタクリレートとメタクリル酸のモル比 80 : 20 の共重合体の添加量 0.80 g を 1.00 g とし、赤外線吸収剤を還元型添加剤を添加しなかった以外は、実施例 7、11 と同様にして、溶液を調整後、塗布乾燥した平版印刷版原版 [Q-3]、[Q-4] を得た。使用したオニウム塩などの詳細は前記表 1 に併記した。

【0 1 4 4】

【表 3】

	平版印刷版	還元型添加剤	オニウム塩
実施例 7	[P-7]	M-11	Ol-5
実施例 8	[P-8]	M-20	Ol-5
実施例 9	[P-9]	M-33	Ol-5
実施例 10	[P-10]	M-42	Ol-5
実施例 11	[P-11]	M-49	OS-6
実施例 12	[P-12]	M-53	OS-6
比較例 3	[Q-3]	—	Ol-5
比較例 4	[Q-4]	—	OS-5

【0 1 4 5】

得られた平版印刷版原版を、現像液を下記のものに代えた他は実施例 1 ～ 6 と同様にして、露光、現像処理し平版印刷版 [P-7] ～ [P-12] 及び [Q-3]、[Q-4] を得た。

＜現像液＞

・水酸化カリウム	3.8 g
・ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル	250 g
・エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	8 g
・水	738 g

(pH=11.7)

さらに、実施例 1 ～ 6 と同様にして印刷し、非画像部に汚れが発生するかどうかを目視にて評価した。結果を表 4 に示す

【0146】

【表 4】

	平版印刷版	非画像部の汚れ	印刷枚数
実施例7	[P-7]	発生しない	77,000
実施例8	[P-8]	発生しない	70,000
実施例9	[P-9]	発生しない	68,000
実施例10	[P-10]	発生しない	75,000
実施例11	[P-11]	発生しない	70,000
実施例12	[P-12]	発生しない	65,000
比較例3	[Q-3]	発生しない	54,000
比較例4	[Q-4]	発生しない	55,000

【0147】

表 4 に明らかなように、本発明の実施例である平版印刷版 [P-7] ～ [P-12] は、いずれも非画像部に汚れが発生せず、また数多くの枚数の印刷が可能であった。

一方、還元型添加剤を用いなかった比較例 3、4 においては、非画像部の汚れは発生しなかったものの、同様の条件の記録層を有する実施例に比較して、印刷

枚数が低下する傾向が見られた。

【 0 1 4 8 】

【発明の効果】

本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、平版印刷版として用いた場合、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られるネガ型画像記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外線レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、平版印刷版として用いた場合、画像部の硬化性に優れ、画像形成時の加熱処理を行わなくても、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れたネガ型画像記録材料を提供する。

【解決手段】 赤外線の照射により記録可能であり、(A) 赤外線吸収剤、(B) オニウム塩構造を有するラジカル発生剤、(C) ラジカル重合性化合物、及び、(D) 還元型添加剤を含むことを特徴とする。(D) 還元型添加剤としては、ラジカルとの高い反応性を有し、その反応による生成物の還元力が高いことが好ましく、エーテル系水素供与体、アルコール系水素供与体、ビニルエーテル類、ホスフィン系化合物などが好ましく例示される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社